

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 06 049 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 06 049.1
㉑ Anmeldetag: 13. 2. 98
㉒ Offenlegungstag: 19. 8. 99

㉓ Int. Cl.⁶:
G 01 N 1/28
B 01 L 3/00
B 41 J 3/407
B 41 M 1/34
B 44 C 1/22
// G 01 N 30/12

DE 198 06 049 A 1

㉔ Anmelder:
Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, 88662
Überlingen, DE

㉕ Vertreter:
Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser,
Anwaltssozietät, 80538 München

㉖ Erfinder:
Knepple, Ronny, 88662 Überlingen, DE; Riegger,
Hubert, 88682 Salem, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉗ Verfahren zur Kennzeichnung von Probenbehältern

㉘ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Versehen von Probenbehältern für eine Analysevorrichtung, in der die Probenbehälter auf eine Betriebstemperatur erhitzbar sind, mit automatisch lesbarer Kennzeichnung. Es ist eine Aufgabe der Erfindung, die Kennzeichnung von Probenbehältern so zu verbessern, daß die im Probenbehälter enthaltene Probe bei der Analyse nicht durch Bestandteile der Kennzeichnung kontaminiert wird. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe so gelöst, daß beim Herstellungsprozeß des Probenbehälters die Kennzeichnung während der abschließenden Abkühlphase des fertigen Probenbehälters in einem Temperaturintervall zwischen einer maximalen Temperatur bei der Probenbehälterherstellung und der Betriebstemperatur aufgebracht wird. Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden vorteilhaft die flüchtigen Bestandteile des Kennzeichnungsmittels bereits während des Herstellungsprozesses verflüchtigt, so daß bei der Verwendung des Probenbehälters bei der Betriebstemperatur der Analysenvorrichtung die zu analysierende Probe nicht mehr durch ausgasende Bestandteile des Kennzeichnungsmittels kontaminiert werden.

DE 198 06 049 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kennzeichnung von Probenbehältern für eine Analysiervorrichtung, in der die Probenbehälter auf eine Betriebstemperatur erhitzbar sind, mit automatisch lesbarer Kennzeichnung.

Die Kennzeichnung von Probenbehältern dient zur eindeutigen Identifikation der zu analysierenden Probe, damit die Analyseergebnisse eindeutig der Probe zuordenbar sind und Fehlzuordnungen vermieden werden, insbesondere wenn mehrere gleichartige Probenbehälter im Einsatz sind. Es sind mehrere Verfahren zur Probenidentifizierung bekannt, die abhängig vom Einsatzzweck des Probenbehälters angewandt werden.

Im einfachsten Falle wird der Probenbehälter handschriftlich, zum Beispiel mit einem Filzschreiber (zum Beispiel einem wasserfesten Stift), gekennzeichnet. Werden Analysiervorrichtungen mit einer Leseinheit zum automatischen Lesen von Probenkennzeichnungen verwendet, so kann im allgemeinen die handschriftliche Kennzeichnung nicht von der Leseinheit automatisch erfaßt werden. Ein mit Kennzeichen versehenes Meßprotokoll erfordert daher in der Regel die manuelle Eingabe der Kennzeichnung in eine Eingabeinheit der Analysiervorrichtung. Dies bedeutet einen erhöhten Arbeitsaufwand mit der Gefahr von Fehlzuordnung bei falscher Kennzeicheneingabe.

Eine weitere mögliche Zuordnung der Probenbehälter kann zum Beispiel indirekt über eine Positionsnummer des Probenbehälters in einem Magazin erfolgen. Nachteilig ist auch hier, daß keine eindeutige Kennzeichnung des Probenbehälters automatisch erfaßt wird und daher eine manuelle Zuordnung des Probenbehälters und der Positionsnummer erforderlich ist. Dabei können Fehlzuordnungen zwischen Probe (Probenbehälter) und Positionsnummer auftreten, insbesondere, wenn mehrere Magazinbefüllungen zu analysieren sind.

Bei Analysiervorrichtungen mit Leseinheit zum Lesen von Probenbehälterkennzeichnungen, wie zum Beispiel einem Strichcode, erfolgt eine eindeutige Zuordnung der Probenbehälterkennzeichnung und der Analyseergebnisse wie es schematisch in Fig. 1 dargestellt ist.

Der Probenbehälter 1 wird vom Anwender mit einem maschinenlesbaren Code 2 versehen, der zum Beispiel auf ein Kennzeichnungsetikett aufgedruckt wird. Die Kennzeichnung kann zum Beispiel mittels eines Computers 3 mit einem Drucker (Kodiereinrichtung) 4 erstellt und auf den Probenbehälter 1 geklebt werden. Der Probenbehälter 1 wird in der Analysiervorrichtung 5 identifiziert (dekodiert), wobei die Identifikation zusammen mit den Meßergebnissen an den Computer zurückgegeben werden. Alternativ zum Klebeetikett läßt sich die Kennzeichnung auch direkt auf den Probenbehälter drucken, wobei allerdings jeder der Anwender statt eines handelsüblichen Druckers eine spezielle Kennzeichnungseinheit (Kodiereinrichtung 4) benötigt, die das Bedrucken von Probenbehältern erlaubt. Eine solche Kennzeichnungseinheit verursacht im allgemeinen deutlich höhere Anschaffungskosten und ist nur zweckgebunden einsetzbar. Bei der Verwendung von Klebeetiketten können sich bezüglich der baulichen Toleranzen der Probenbehälter Nachteile ergeben, da das Klebeetikett die Außenmaße des mit einem Etikett versehenen Probenbehälters ändert. So wird zum Beispiel bei der Headspace-Gaschromatographie der Probenbehälter auf eine Betriebstemperatur bis zu etwa 300°C erhitzt, wobei die Thermostatisierung des Probenbehälters in einer engen Öffnung mit sehr engen Toleranzen innerhalb eines Heizblocks erfolgt. Dadurch ist eine Kennzeichnung mit Klebeetiketten nicht durchführbar. Ferner haben die Klebstoffe der Klebeetiketten für diese Anwendung

eine unzureichende Temperaturstabilität. Das Anbringen der Kennzeichnung von Hand ist ebenfalls oft nicht praktikabel, da bei Präzisionsmessungen die Probenbehälter nach einem Reinigungsprozeß nicht mehr von Hand angefaßt werden sollten, um eine Verunreinigung und damit eine Verfälschung der Analyseergebnisse zu vermeiden.

Ein weiterer entscheidender Nachteil der bisher beschriebenen Verfahren ist, daß Bestandteile der Tinte der Kennzeichnung oder Bestandteile des Klebers des Klebeetiketts oder des Etiketts bei der Messung die analysierende Substanz kontaminieren können, insbesondere, wenn die Probenbehälter und Proben wie bei der Headspace-Gaschromatographie stark erhitzt werden (zum Beispiel 300°C).

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die oben genannten Nachteile zu beseitigen und ein verbessertes Verfahren zur Kennzeichnung von Probenbehältern anzugeben.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß wird beim Herstellungsprozeß des abschließenden Abkühlphase des fertigen Probenbehälters in einem Temperaturintervall zwischen einer maximalen Temperatur bei der Probenbehälterherstellung und der Betriebstemperatur des Probenbehälters in der Analysiervorrichtung aufgebracht wird.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ergeben sich erhebliche Vorteile für den Anwender, da das Anbringen der Kennzeichnung (zum Beispiel einer Kodierung) auf dem Probenbehälter entfällt, wodurch zum Beispiel Kennzeichnungseinrichtungen eingespart werden können. Dadurch werden die Kosten des Analyseprozesses insgesamt gesenkt, da die Anzahl der Arbeitsschritte für die Analyse, sowie mögliche Fehlerquellen bei der Probenidentifikation verringert werden.

Da die Kennzeichnung in einem Temperaturintervall zwischen einer bei der Probenherstellung auftretenden maximalen Temperatur und der Betriebstemperatur des Probenbehälters in der Analysiervorrichtung erfolgt, ergibt sich der Vorteil, daß die Kennzeichnungsmittel (zum Beispiel Tinten) bei der Kennzeichnung des Probenbehälters auf eine Temperatur höher als die Betriebstemperatur erhitzt werden, wobei die flüchtigen Bestandteile der Kennzeichnungsmittel sich bereits während des Herstellungsprozesses verflüchtigen und die Kennzeichnung aufgrund dieser Erhitzung nicht durch ausgasende Bestandteile die Probe während des Analysiervorgangs kontaminiert. Dies ist insbesondere bei der Anwendung von Probenbehältern in der Headspace-Gaschromatographie von Bedeutung, da dort die Kennzeichnung zusammen mit dem Probenbehälter hohen Temperaturen ausgesetzt ist, wobei die Sensitivität dieser Analysenmethode sehr hoch ist, so daß selbst geringste Verunreinigungen der Probe durch das Kennzeichnungsmittel stören würden. Zusätzlich brauchen die Probenbehälter nach einer eventuellen Reinigungsprozedur nicht mehr zum Aufbringen einer Kennzeichnung von Hand angefaßt werden, wodurch die Gefahr einer Verunreinigung des Probenbehälters und damit eine Kontamination der Proben weiter verringert wird.

Durch die erhöhte Temperatur des Probenbehälters beim Aufbringen der Kennzeichnung ergibt sich vorteilhaft eine "abriebresistente" Kennzeichnung, da das Kennzeichnungsmittel in die Oberfläche des Probenbehälters, der zum Beispiel aus Glas besteht, einbrennt und somit besser an der Oberfläche des Probenbehälters haftet. Dabei kann sich das Kennzeichnungsmittel besser mit der Oberfläche des Probenbehälters verbinden, wobei die Verbindung sowohl chemisch als auch physikalisch (zum Beispiel durch Adsorption, Einschnmelzen oder Eindiffundieren) erfolgen kann.

Da die Kennzeichnung während der abschließenden Abkühlphase der Probenbehälterherstellung aufgebracht wird,

ergibt sich zusätzlich der Vorteil, daß zum Anbringen der Probenbehälter nicht erhitzt werden muß, um die oben beschriebenen Vorteile einer solchen Kennzeichnung zu erhalten. Dadurch werden die Kosten des Kennzeichnungsverfahrens aufgrund der verringerten Anzahl der Verfahrensschritte und der Energieeinsparung erheblich reduziert.

Da die Kennzeichnung bereits beim Herstellen der Probenbehälter erfolgt, ergibt sich vorteilhaft die Möglichkeit, diese in Form von fortlaufenden Seriennummern (kodiert und/oder unkodiert) anzubringen, so daß die Probenbehälter weltweit eindeutig identifizierbar sind. Zusätzlich besteht vorteilhaft die Möglichkeit, probenbehalterspezifische Informationen, wie zum Beispiel Herstellungsdatum des Probenbehälters, verwendete Materialien, Verwendungszweck, Größe usw., mit in die Kennzeichnung aufzunehmen.

Die Kennzeichnung wird bevorzugt bei Temperaturen zwischen 300°C und 600°C aufgebracht, weshalb sich die so gekennzeichneten Probenbehälter besonders für die Headspace-Gaschromatographie eignen, bei der die Probenbehälter auf bis zu 300°C aufgeheizt werden. Damit ist, wie oben beschrieben, gewährleistet, daß das Kennzeichnungsmittel nicht während der Analyse, zum Beispiel durch Ausgasen, die in dem gekennzeichneten Probenbehälter befindliche Probe verunreinigt.

Die Kennzeichnung des Probenbehälters wird bevorzugt über ein Tintenstrahldruckverfahren mit einer bekannten Tintenstrahldrucktechnik aufgebracht, bei der die Kennzeichnung einfarbig oder mehrfarbig mittels entsprechender Tinten auf eine Oberfläche des Probenbehälters aufgedruckt wird.

Ferner können auch spezielle Tinten verwendet werden, die die Kennzeichnung nur mittels UV-Belichtung erkennen lassen, wobei der fluoreszierende Wellenlängenbereich der Tinte zum Beispiel der spektralen Sensitivität der Leservorrichtung angepaßt sein kann. Das Aufbringen der Kennzeichnung mittels Tintenstrahldrucktechnik hat neben den obengenannten Vorteilen zusätzlich den Vorteil, daß die Maßhaltigkeit des Probenbehälters nicht durch die Kennzeichnung beeinträchtigt wird. Derart gekennzeichnete Probenbehälter erfüllen deshalb auch die geometrischen Toleranzanforderungen für die Anwendung in Headspace-Gaschromatographen. Ein zusätzlicher Vorteil der Tintenstrahldrucktechnik ergibt sich aus dem berührungslosen Aufbringen der Kennzeichnung, wodurch die Probenbehälter vor und nach dem Kennzeichnen nicht zusätzlich bearbeitet werden müssen.

Vorzugsweise wird die Kennzeichnung in Form eines Barcode (Strichcode), zum Beispiel ringförmig, auf einen zylindrischen Teil des Probenbehälters aufgebracht. Wird dabei der Code so angeordnet, daß er entlang der Zylinderachse lesbar ist, so läßt sich dieser zuverlässig und unabhängig vom Positionswinkel des Probenbehälters zu einer senkrecht zur Zylinderachse angebrachten Leservorrichtung von dieser erfassen. Der Code kann allerdings auch unter anderen beliebigen Winkeln zur Zylinderachse angeordnet sein.

Vorteilhaft umfaßt die Kennzeichnung des Probenbehälters neben einem Code (zum Beispiel Barcode) auch Ziffern und Texte, die der kodierten Information der Kennzeichnung entsprechen können. Dadurch läßt sich die Kennzeichnung vorteilhaft auch ohne die dekodierende Leseeinrichtung lesen und ermöglicht eine direkte Kontrolle durch das Bedienpersonal der Analysiervorrichtung.

Die Leseeinrichtung zum Lesen der Kennzeichnung des Probenbehälters kann aus einer Dekodiereinrichtung, zum Beispiel einer Vorrichtung zum Lesen eines Barcodes, bestehen, sie kann aber auch andere Bild- oder Mustererkennungsvorrichtungen und -verfahren umfassen. So kann zum Beispiel die Kennzeichnung über Scanner oder Videokame-

ras erfaßt und in einem Computer mittels Mustererkennungsalgorithmen verarbeitet werden. Durch die Anwendung solcher Bild- oder Mustererkennungsverfahren kann auf die Kodierung der Kennzeichnung verzichtet und die Kennzeichnung direkt in Form von Ziffern und/oder Buchstaben auf dem Probenbehälter aufgebracht werden. Ferner lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Symbole (zum Beispiel ein Firmenlogo) zusammen mit der Kennzeichnung aufbringen.

Die Erfindung soll nun anhand eines Ausführungsbeispiels und der beiliegenden Zeichnungen näher erläutert und beschrieben werden. Es zeigen:

Fig. 1 ein bekanntes Kennzeichnungsverfahren für Probenbehälter, und

Fig. 2 ein Beispiel eines erfindungsgemäßen Kennzeichnungsverfahrens mit Anwendung zur Probenidentifikation in einer Analysiervorrichtung.

Fig. 1 zeigt, wie eingangs beschrieben, ein bekanntes Kennzeichnungsverfahren für Probenbehälter. In Fig. 2 ist ein Beispiel eines erfindungsgemäßen Kennzeichnungsverfahrens angegeben. Dabei werden die Probenbehälter 10 (im speziellen Beispiel aus Glas) bereits bei der Probenbehälterherstellung (Glasherstellung) 10a mit einer Kennzeichnung 12 versehen. Allgemein kann der Probenbehälter 10 jedoch auch aus Kunststoff, Keramik oder Metall bestehen. Im gezeigten Beispiel wird auf den Glasprobenbehälter 10 während seiner abschließenden Abkühlphase ein Barcode 12 ringförmig um seinen zylindrischen Teil mit der Kodiereinrichtung 14 so aufgebracht, daß dieser entlang der Zylinderachse lesbar ist. Der Strichcode 12 wird zum Beispiel mit Tinte berührungslos über einen Tintenstrahl drucker aufgespritzt. Die Kennzeichnung kann aber auch durch mechanische Einwirkung, zum Beispiel durch Ritzen oder Schleifen, oder auch zum Beispiel mittels Laserstrahlen oder durch Bedampfen, aufgebracht werden. Dabei können durch den Kennzeichnungsprozeß sowohl die optischen Eigenschaften des Probenbehälters 10, wie zum Beispiel Brechungsindex und Reflexionsvermögen, als auch die Materialdicke des Probenbehältermantels manipuliert werden, um den Informationsgehalt der Kennzeichnung darzustellen.

Der Anwender des Probenbehälters kann die Kennzeichnung mit einer Leseeinheit, wie zum Beispiel einem Scanner, lesen und dekodieren 13a, und die Information der Kennzeichnung in einem Computer 13 bereitstellen und zum Beispiel einem anwenderspezifischen Kennzeichen zuordnen. Danach (siehe Pfeil 15a) gelangt der gekennzeichnete Probenbehälter 10 mit der Probe in die Analysiervorrichtung 15, in der die Probe analysiert wird. Bei der Analyse wird der gekennzeichnete Probenbehälter 10 ebenfalls durch eine Leseeinheit anhand seiner Kennzeichnung identifiziert und die Analysedaten werden zusammen mit der Kennzeichnung auf den Computer 13 übertragen (15b). Im Computer 13 können die Meßdaten dann unter Berücksichtigung der Kennzeichnung weiterverarbeitet werden. Die Kodierung von Glasprobenbehältern für die Headspace-Gaschromatographie besteht im wesentlichen aus einem kompakten (maximal 30 mm langen) Rundumbarcode (zum Beispiel 2 aus 5), der in Axialrichtung des Probenbehälters meßbar ist, wobei zum Beispiel schwarze Tinte auf eine mattierte Glasfläche des Probenbehälters aufgespritzt wird. Alternativ läßt sich der Code aber auch mehrfarbig aufbringen, indem zum Beispiel abwechselnd schwarze und weiße Tinte auf die Glasoberfläche des Probenbehälters mit Hilfe der Tintenstrahl Drucktechnik aufgespritzt werden. Die Temperatur des Probenbehälters beträgt bei der Kennzeichnung vorzugsweise etwa 500°C. Der oben beschriebene Rundumbarcode ist vorteilhaft durch einen Scanner oder eine Leseeinheit rundum lesbar, unabhängig von der Position des Pro-

benbehalters zur Lesereinheit. Alternativ zum berührungslosen optischen Lesen der Kennzeichnung kann bei geeigneter Kennzeichnung diese auch zum Beispiel durch mechanisches Abtasten mit Lesestiften oder auch durch die Bestimmung der dielektrischen oder magnetischen Eigenschaften der Kennzeichnung des Probenbehalters erfolgen.

Im gezeigten Ausführungsbeispiel wird vorzugsweise ein acht- oder neunstelliger numerischer Barcode verwendet, mit dem sich etwa Hundertmillionen bzw. eine Milliarde verschiedene Kennzeichnungen ergeben. Durch diesen numerischen Code lassen sich bei fortlaufender Numerierung die Probenbehälter jederzeit weltweit eindeutig identifizieren.

Patentansprüche

15

1. Verfahren zum Verschen von Probenbehältern für eine Analysiervorrichtung, in der die Probenbehälter auf eine Betriebstemperatur erhitzbar sind, mit automatisch lesbarer Kennzeichnung, **dadurch gekennzeichnet**, daß beim Herstellungsprozeß des Probenbehälters die Kennzeichnung während der abschließenden Abkühlphase des fertigen Probenbehälters in einem Temperaturintervall zwischen einer maximalen Temperatur bei Probenbehälterherstellung und der Betriebstemperatur aufgebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Temperaturintervall zwischen 300°C und 600°C liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kennzeichnung über Tintenstrahl-drucktechnik einfarbig und/oder mehrfarbig mittels Tinte(n) aufgebracht wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Tinte aufgebracht wird, die mittels UV-Licht lesbar ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kennzeichnung in Form eines Barcodes aufgebracht wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Barcode ringförmig auf einem zylindrischen Teil des Probenbehälters derart aufgebracht wird, daß er entlang der Zylinderachse lesbar ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kennzeichnung zusammen mit Ziffern und/oder Buchstaben aufgebracht wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kennzeichnung in Form von Ziffern und/oder Buchstaben aufgebracht wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Kennzeichnung auch Symbole aufgebracht werden.

55

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

60

65

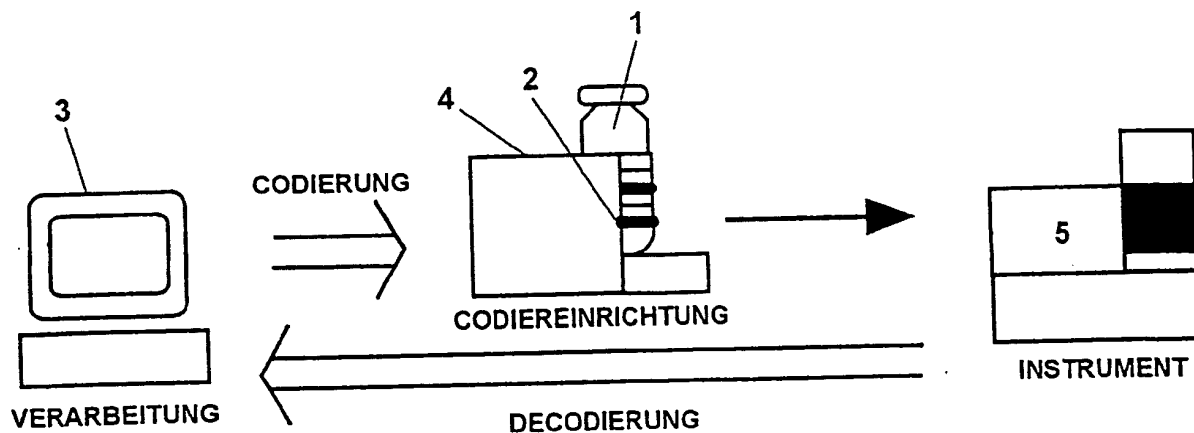


Fig. 1

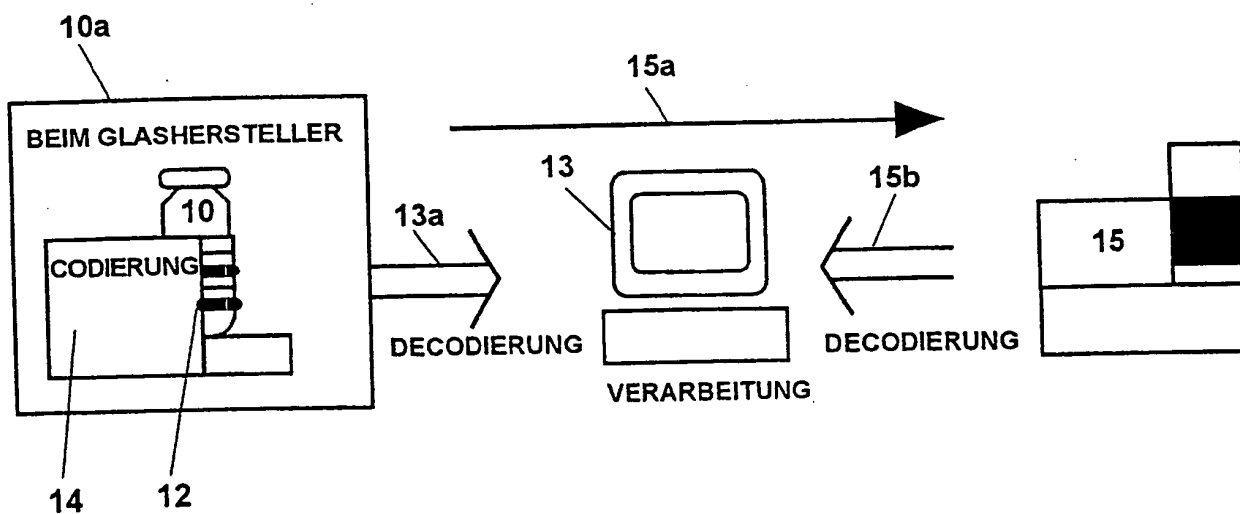


Fig. 2

- Leerseite -